

N° d'enregistrement
au C. N. R. S.
A. O. : 3919

Paris 1970

ARTICLE PRINCIPAL

Recouvrant en partie

LA THESE DE DOCTORAT ES SCIENCES PHYSIQUES

Présentée
A LA FACULTE DES SCIENCES
DE PARIS

PAR

Mlle M. T. C H E N O N

pour obtenir
le Grade de Docteur Es-Sciences

Sujet de la Thèse : Contribution à l'étude par résonance magnétique nucléaire des interactions moléculaires. Application au cas des composés aromatiques azotés.

Soutenue le 25 mai 1970, devant la Commission d'Examen :

Melle M. L. JOSIEN

Président

Mme N. LUMBROSO-BADER

MM. J. BARRIOL

B. LEMANCEAU

} Examineurs



Digitized by the Internet Archive
in 2026



N° 174. — EFFETS DE SOLVANTS EN RÉSONANCE MAGNÉTIQUE NUCLÉAIRE.

I. — Cas des solutés non polaires (*),

par Marie-Thérèse CHENON*, James BOUQUANT** et Nicole LUMBROSO-BADER*.

(*Laboratoire de chimie physique, directeur M. L. Josien, groupe des laboratoires du CNRS de Vitry-Thiais, 8, rue Henri-Dunant, 94-Thiais.)

(**Laboratoire de Chimie Générale I, Faculté des Sciences de Reims.)

(Manuscrit reçu le 24.12.69.) (**)

SOMMAIRE

Une étude critique des théories récentes, concernant l'effet de solvant en RMN, nous a permis d'évaluer de façon satisfaisante différentes contributions qui interviennent dans le déplacement chimique d'un soluté non polaire, en particulier les contributions d'origine électrique. Nous avons pu en déduire l'effet de l'anisotropie magnétique d'un certain nombre de solvants, anisotropie liée en particulier à la présence de groupements polaires.

Nous avons également, en fonction de la composition du milieu, étudié les lois de variation de chacune de ces contributions.

SUMMARY

A critical study of recent theories has been made about solvent effect in NMR. This study yields a satisfactory evaluation of various contributions, especially electrical ones, to the chemical shift of a non polar solute. We have been able to deduce the effect of the magnetic anisotropy of some solvents, especially when related to the presence of polar groups. The laws according which each of these contributions varies, have been studied as a function of medium composition.

Dans le cadre d'une étude quantitative de la liaison hydrogène concernant des composés aromatiques, il est apparu que les paramètres thermodynamiques relatifs aux associations ne pouvaient être déterminés valablement sans tenir compte des effets de solvant. Ceci nous a amenés à reprendre le problème de l'évaluation des différentes contributions que comporte l'effet de solvant en RMN et, par conséquent, à effectuer une étude critique des théories les plus récentes qui en permettaient le calcul. Pour tester la validité des expressions théoriques proposées pour calculer certaines contributions, nous nous sommes attachés à obtenir une excellente précision sur les résultats expérimentaux.

En l'absence de liaison hydrogène et dans le cas de composés polaires, il est bien connu ^(1,2) que la constante d'écran peut s'écrire :

$$\sigma = \sigma_o + \sigma_b + \sigma_a + \sigma_w + \sigma_{\langle E_p^2 \rangle} + \sigma_{\langle \vec{E}_p \rangle} \quad (1)$$

Dans cette expression σ_o est la constante d'écran de la molécule supposée isolée, déterminée sur le composé en phase gazeuse, sous faible pression; σ_a et σ_b sont dues à la polarisation du milieu sous l'action du champ extérieur, σ_b provenant des interactions à longues distances et σ_a des interactions à courtes distances. σ_w , $\sigma_{\langle E_p^2 \rangle}$ et $\sigma_{\langle \vec{E}_p \rangle}$ sont des contributions d'origine électrique; σ_w est due aux interactions de dispersion, $\sigma_{\langle E_p^2 \rangle}$ à l'existence de dipôles permanents ou induits dans la molécule de solvant et $\sigma_{\langle \vec{E}_p \rangle}$ à celle d'un dipôle permanent dans la molécule de soluté.

L'expression (1) implique l'hypothèse d'une additivité des différentes contributions. Pour la confirmer, il faudrait pouvoir les évaluer séparément et rendre compte de façon satisfaisante des résultats expérimentaux.

En ce qui concerne les interactions magnétiques, la contribution σ_b n'intervient que dans le cas où les déplacements chimiques sont mesurés en référence externe; elle peut alors être évaluée si l'on connaît de façon précise la susceptibilité volumique du milieu $\left(\sigma_b = \frac{2\pi}{3} \chi_v \right)$ pour une substance contenue

dans un cylindre dont l'axe est perpendiculaire à la direction du champ magnétique appliqué) ^(3,4). Quant à la contribution σ_a , les quelques données de la littérature concernant les anisotropies de liaison sont beaucoup trop divergentes pour permettre un calcul *a priori* de l'anisotropie des molécules à l'aide des théories proposées. On pourra néanmoins, dans certains cas, atteindre les valeurs de ces contributions σ_a à partir de données expérimentales.

En ce qui concerne les interactions électriques, deux conceptions sont possibles: la première considère l'environnement du soluté comme un milieu continu, caractérisé par des grandeurs macroscopiques; quelles que soient les expressions théoriques proposées pour les différentes contributions, de nombreuses difficultés d'interprétation des données expérimentales ont été signalées, surtout dans le cas de composés polaires ^(5,6,7) et une contribution supplémentaire, σ_c , rendant compte d'« interactions spécifiques » entre le soluté et le solvant, a parfois été introduite pour palier à ces difficultés. Dans ces conditions, d'autres auteurs ont préféré envisager la structure du milieu à l'échelle moléculaire. Ainsi

(*) Ce travail fait partie de la thèse de Doctorat ès Sciences physiques de Marie-Thérèse CHENON, enregistrée au CNRS sous le numéro AO 3919.

(**) Accepté le 12.2.70.

un modèle de collisions binaires, proposé pour l'état gazeux par RAYNES, BUCKINGHAM et BERNSTEIN⁽⁸⁾ et appliqué à l'état liquide par RUMMENS, RAYNES et BERNSTEIN⁽⁹⁾, a permis une évaluation intéressante de la contribution due aux forces de dispersion, dans le cas de solutés non polaires. Ce même modèle a été utilisé par SCHMIDT, BUTLER et GOLDSTEIN⁽¹⁰⁾ pour interpréter les effets de solvant sur une molécule polaire à l'état monomère. Quant à TAFT⁽¹¹⁾ ainsi que KUNTZ et JOHNSON^(12, 13), ils interprètent l'effet de solvant, du moins en ce qui concerne les interactions électriques, par la formation d'un complexe soluté-solvant, même dans le cas où le soluté polaire n'est pas susceptible de former de liaison hydrogène.

Avant d'étudier en détail les différentes contributions à l'effet de solvant, nous mentionnerons quelques considérations qui ont guidé notre étude.

Principe de l'étude.

Le choix des solutés et des solvants utilisés a été dicté par le souci de faire intervenir successivement les différentes contributions. Dans ce premier mémoire, consacré uniquement aux solutés non polaires, nous envisagerons d'abord la contribution σ_w puis σ_a et enfin $\sigma_{(E_p^2)}$.

La plupart des auteurs ont surtout considéré les effets de solvant à dilution infinie, en particulier dans le cas des contributions σ_w et σ_a . Nous nous sommes attachés à obtenir également, pour chacune de celles-ci, une loi de variation du déplacement chimique (*) en fonction de la concentration de la solution.

De nombreux travaux ont montré la nécessité d'utiliser, dans l'étude des effets de solvant, une référence externe. Récemment RAYNES et RAZA⁽¹⁴⁾, étudiant le tétraméthylsilane (TMS) en solution dans différents solvants polaires, ont montré que les erreurs sur les déplacements chimiques déterminés en référence interne, pouvaient atteindre une dizaine d'Hertz (**), pour la seule contribution σ_w . La référence externe oblige par contre à connaître les susceptibilités magnétiques volumiques des solutions et des substances de référence avec une grande précision. Il faut alors, soit mesurer la susceptibilité volumique de chaque solution, soit la déterminer à partir des valeurs des susceptibilités spécifiques des solutés et des solvants, en tenant compte des volumes d'excès présentés par les mélanges étudiés⁽¹⁵⁾. Tous les déplacements chimiques, mesurés en référence externe, ont été corrigés de l'effet de susceptibilité magnétique.

(*) Nous nous sommes conformés, pour les déplacements chimiques, à la convention recommandée par l'IUPAC:

$$\delta = \sigma_{\text{référence}} - \sigma_{\text{soluté}}.$$

(La valeur algébrique des déplacements chimiques augmente vers les champs faibles.)

(**) Tous les déplacements chimiques cités dans ce travail ont été mesurés à 60 MHz et donnés à $\pm 0,1$ Hz.

Il faut de plus considérer les variations, avec la température, des déplacements chimiques de la référence. Nous avons en général rapporté nos déplacements chimiques au cyclohexane liquide. Nous avons donc déterminé, dans un intervalle de température étendu, les déplacements chimiques des différentes substances utilisées comme référence, par rapport à un capillaire de cyclohexane liquide. Une étude annexe du cyclohexane liquide par rapport au TMS gazeux, sous très faible pression, nous a permis de montrer que le déplacement chimique corrigé du cyclohexane liquide était indépendant de la température entre 0 et 70 °C.

Enfin nous avons, pour la plupart des solutés étudiés, déterminé leur déplacement chimique à l'état gazeux, sous faible pression. Les « courbes de dilution » (courbes donnant le déplacement chimique en fonction de la composition de la solution) ont été établies en déterminant un grand nombre de points dans tout le domaine de concentration, les dilutions maximales pouvant atteindre 0,02 mole/l.

Pour chacune des contributions, nous donnerons d'abord un bref aperçu des expressions théoriques qui ont été proposées. Nous les discuterons ensuite sur la base de nos résultats expérimentaux (étude des extrapolations à dilution infinie et loi de variation du déplacement chimique avec la composition de la solution).

Effet des forces de dispersion.

Cet effet provient de l'interaction des dipôles instantanés créés par les fluctuations de la distribution électronique des molécules. Si l'on a $\langle \vec{\mu}_i \rangle = 0$, on a par contre $\langle \mu_i^2 \rangle \neq 0$. Il en résulte, au niveau du soluté, un champ $\vec{E}_e$ tel que $\langle E_e^2 \rangle \neq 0$; divers auteurs ont établi une relation de proportionnalité entre σ_w et $\langle E_e^2 \rangle$ ^(16, 17), (relation très récemment critiquée par KROMHOUT et LINDER⁽¹⁸⁾ qui contestent son fondement théorique).

Nous mentionnerons, parmi les modèles supposant la molécule de soluté isolée dans un « milieu continu », celui de HOWARD et coll.⁽¹⁹⁾, faisant intervenir en particulier, dans le calcul de σ_w , les fréquences moyennes d'absorption ν du soluté et du solvant; or, suivant la détermination de ν (à partir des potentiels d'ionisation ou des susceptibilités magnétiques), les valeurs de σ_w peuvent varier dans un rapport de 1 à 2. Ce modèle ne rend compte que de façon peu satisfaisante des résultats expérimentaux⁽⁵⁾.

Toujours suivant la même hypothèse d'un milieu continu entourant le soluté, MACRAE⁽²⁰⁾ propose une valeur de $\langle E_e^2 \rangle$, proportionnelle à l'expression $g(n) = (n_2^2 - 1)/(2n_2^2 + 1)$. De MONTGOLFIER⁽²¹⁾ a repris l'évaluation de $\langle E_e^2 \rangle$ et souligné le fait qu'au niveau d'un proton d'une molécule intervenait un facteur de proportionnalité dépendant de sa géométrie et des tenseurs de polarisabilité de ses liaisons :

$$\langle E_e^2 \rangle_{(H)} = K \langle E_e^2 \rangle$$

d'où l'expression (*)

$$\sigma_w = -6KB \frac{\Delta E_1}{\alpha_1} \cdot \frac{(n_2^2 - 1)^4}{(2n_2^2 + 1)^2(n_2^2 + 2)^2} = -P_1 \cdot f(n_2) \quad (2)$$

valable pour toute concentration de la solution. Le coefficient KB (ou à défaut P_1 égal à $6KB \frac{\Delta E_1}{\alpha_1}$) se déduit de l'étude expérimentale.

Il était intéressant de tester très soigneusement ces expressions théoriques de σ_w qui permettaient éventuellement, connaissant l'indice de réfraction de la solution étudiée, d'évaluer l'effet des forces de dispersion.

Avant d'examiner les limites de validité de ces expressions, rappelons que tout récemment RUMMENS, RAYNES et BERNSTEIN ⁽⁹⁾ ont proposé d'adapter aux liquides une théorie établie par RAYNES, BUCKINGHAM et BERNSTEIN ⁽⁸⁾, dans le cas des gaz, et basée sur un modèle de collisions binaires; cette théorie rend compte de façon satisfaisante des effets de dispersion, du moins pour des molécules non polaires, suffisamment petites. Un point important à signaler est l'intervention d'un facteur de site dépendant à la fois de la géométrie des molécules de soluté et de solvant. Malheureusement l'utilisation de ce modèle implique de connaître des paramètres ($\epsilon'(**)/k$ et r_0) du potentiel de LENNARD-JONES qui intervient dans l'expression de σ_w ⁽⁹⁾, ce qui en limite les applications.

Étude expérimentale et discussion.

Pour étudier la contribution σ_w à l'exclusion de toute autre, il faudrait utiliser, tant comme soluté que comme solvant, des molécules non polaires, parfaitement isotropes, telles que le méthane ou les composés du type R_4X ($X = C, Si, Sn, Pb$). Le choix des composés est alors très limité. Nous avons donc utilisé comme soluté des carbures saturés aliphatiques ne présentant pas d'anisotropie marquée (dans le

(*) Dans tout ce travail, l'indice 1 se rapporte aux constantes physiques du soluté, l'indice 2 à celles du solvant. ΔE est prise égale au double du potentiel d'ionisation ^(21c).

(**) Pour éviter une confusion avec le symbole utilisé pour la constante diélectrique, nous avons introduit la notation ϵ' pour le paramètre du potentiel de LENNARD-JONES.

cas des cyclanes, on ne peut néanmoins éliminer *a priori* l'éventualité d'une faible anisotropie). L'emploi de certains solvants a été exclu lors de l'étude du *n*-hexane et du *n*-heptane en raison des fréquences de résonance trop voisines des divers groupes CH_3 et CH_2 .

Dans le tableau I, nous donnons les déplacements chimiques à dilution infinie du cyclohexane dans un certain nombre de solvants inertes, déplacements chimiques rapportés à celui du cyclohexane gazeux, à la même température. A titre de comparaison nous avons porté les résultats expérimentaux dus à RUMMENS, RAYNES et BERNSTEIN ⁽⁹⁾.

Le modèle de HOWARD et coll. conduit à des valeurs de σ_w très inférieures aux déterminations expérimentales, que cette contribution soit calculée à partir des potentiels d'ionisation ou des susceptibilités magnétiques. Si l'on obtient effectivement une relation linéaire entre les contributions σ_w calculées et déterminées expérimentalement, la valeur de l'ordonnée à l'origine, par contre, ne peut être justifiée.

On remarque par contre l'excellent accord entre les données expérimentales et les valeurs théoriques calculées à partir du « modèle du gaz », accord confirmé par des mesures effectuées sur le *n*-heptane. Il est important de noter le comportement normal de CCl_4 pour lequel il n'y a pas de divergence entre les valeurs calculées et expérimentales, la contribution σ_w étant seulement dans ce cas nettement plus importante qu'avec les autres solvants inertes étudiés. Il faut encore souligner que le calcul théorique de σ_w est sensible aux valeurs choisies pour les paramètres ϵ'/k et r_0 et que ceux-ci sont difficiles à connaître avec précision. Si l'on utilise les valeurs données récemment par SCHMIDT, BUTLER et GOLDSTEIN ⁽¹⁰⁾, pour le cyclohexane, on obtient $\delta_w C_6H_{12} \approx C_6H_{12} \cdot C_6H_{12} \text{ gaz} (*) = 9,4 \text{ Hz}$ au lieu de la valeur 11,4 indiquée par RUMMENS et coll. Tout en tenant compte d'une imprécision de l'ordre de 1 à 2 Hz sur les valeurs calculées, ce modèle semble donc donner des résultats tout à fait satisfaisants.

(*) $\delta_{X \rightarrow Y/Z}$ est le déplacement chimique du soluté X infiniment dilué dans le solvant Y, Z étant la substance de référence.

TABLEAU I

Déplacements chimiques du cyclohexane infiniment dilué dans divers solvants. Référence externe : cyclohexane gazeux.

	T °C	<i>n</i> -pentane	<i>n</i> -hexane	<i>n</i> -heptane	<i>n</i> -octane	C_6H_{12}	CCl_4	1,4-dioxane
$\delta(\text{exp})$ RUMMENS et coll ⁽⁹⁾ (*)	30			10,8		13,1	17,2	
$\delta(\text{exp})$ Ce travail	41	9,4	9,7	10,5	10,9	11,5	16,6	12,2
$\delta(\text{calc})$ RUMMENS et coll ⁽⁹⁾	30			11,1		11,4	16,6	11,7
$\delta(\text{calc})$ HOWARD et coll ⁽¹⁹⁾ (I)	41	2,9	3,0	3,0	3,1	3,2	3,7	3,2
(χ_M)		6,0	6,2	6,4	6,5	6,7	7,3	6,7

(*) Les déplacements chimiques observés ont été corrigés avec les valeurs des susceptibilités magnétiques que nous avons utilisées.

Néanmoins, la difficulté de connaître les paramètres qui interviennent lors du calcul de σ_w dans le modèle des collisions, nous a incités à examiner de façon approfondie les théories où le milieu entourant la molécule de soluté était caractérisé par une grandeur facile à déterminer, l'indice de réfraction.

Nous avons tout d'abord porté les déplacements chimiques du cyclohexane en fonction de l'expression $(n_2^2 - 1)/(2n_2^2 + 1)$ (MacRAE). Si les points représentant les déplacements chimiques dans les différents solvants se placent de façon satisfaisante sur une droite, comme la théorie le prévoit, il faut signaler que le point représentant le déplacement chimique du gaz se trouve alors à 7,5 Hz de la valeur attendue pour $n = 1$. Compte tenu de la nature des solvants utilisés, il n'est pas possible d'admettre, contrairement à ce qu'ont suggéré LASZLO et coll. (22), qu'un effet d'anisotropie des solvants puisse abaisser les déplacements chimiques d'une telle façon. Ceci, joint au fait que la variation théorique de σ_w avec la température serait très supérieure à ce que l'on observe expérimentalement, ne nous permet pas de considérer l'expression de MacRAE comme satisfaisante pour rendre compte des effets de dispersion, contrairement à ce qui est admis en spectroscopie UV (23-26) et IR (27).

Nous avons alors essayé d'interpréter nos résultats à l'aide de la théorie proposée par de MONTGOLFIER, théorie que l'auteur semblait avoir vérifiée de façon très satisfaisante par une étude expérimentale du TMS et du cyclopentane en référence externe. Si nous considérons les diagrammes représentant, en fonction de l'expression $f(n_2)$ [cf. (2) p. 1254], les déplacements chimiques à dilution infinie du *n*-hexane, du cyclohexane (fig. 1) et des triméthyl-1,3,5 cyclohexanes, nous obtenons des droites passant par les points représentatifs des solvants non polaires isotropes, dont CCl_4 . Une pente plus faible conduirait à un alignement plus rigoureux des points correspondant aux solvants inerts, *n*-pentane, *n*-hexane, *n*-heptane et *n*-octane; dans ce cas, CCl_4 se trouverait nettement en dehors de la droite considérée. Les résultats expérimentaux de MONTGOLFIER et ceux obtenus par la théorie des collisions ne permettant pas de justifier un comportement anormal de CCl_4 en présence de soluté non polaire isotrope, nous avons tracé les droites qui rendaient compte le mieux possible des déplacements

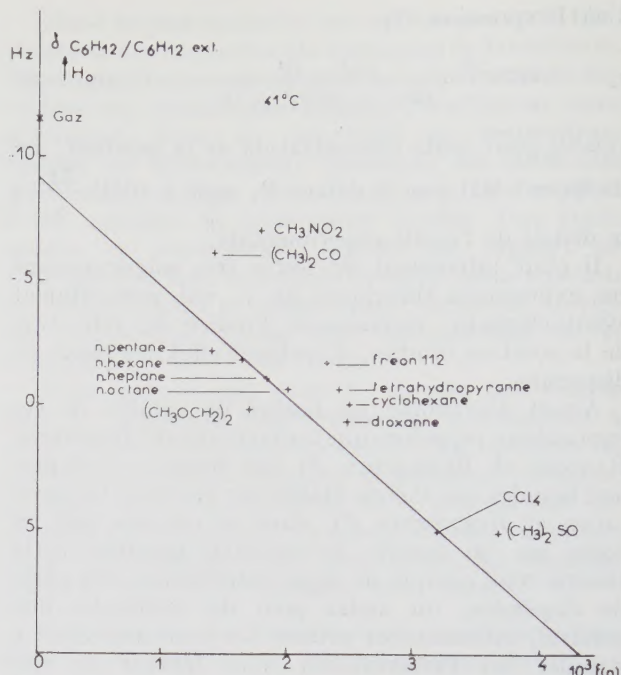


Fig. 1. — Déplacement chimique du cyclohexane, infiniment dilué dans divers solvants, en fonction de l'expression : $f(n_2) = \frac{(n_2^2 - 1)^4}{(2n_2^2 + 1)^2(n_2^2 + 2)^2}$. Référence externe : cyclohexane.

chimiques dans la totalité des solvants non polaire isotropes utilisés. Les pentes de ces droites nous ont permis de déterminer les coefficients KB relatifs aux différents groupes de protons des solutés et par suite la valeur de la contribution σ_w pour un solvant d'indice donné (cf. tableau II). Un certain nombre de considérations, basées pour la plupart sur nos résultats expérimentaux, limitent néanmoins la validité de l'expression théorique proposée par de MONTGOLFIER :

— Le point représentant le soluté à l'état gazeux se trouve toujours à champ plus fort que le point théorique défini par la droite. Cet écart, de l'ordre de -3 Hz , pourrait éventuellement être dû (21 d) à une conformation légèrement différente de la molécule isolée dans les états gazeux et liquide (28, 29).

— Le point représentatif du *n*-pentane se trouve, dans le diagramme du cyclohexane, à environ $0,8\text{ Hz}$ du point théorique défini par la droite. Cet

TABLEAU II

Valeurs des coefficients P_1 et KB déterminées pour les divers solutés inerts étudiés.

	<i>n</i> -heptane		<i>n</i> -hexane		Cyclohexane	triméthyl-1,3,5 cyclohexanes		
	CH_3	CH_2	CH_3	CH_2	CH_2	<i>trans</i>		<i>cis</i>
						$(\text{CH}_3)_{ax}$	$(\text{CH}_3)_{eq}$	$(\text{CH}_3)_{eq}$
$10^{-3}P_1(\text{Hz}/f(n_2)) \dots \dots$	5,00	4,14	4,73	4,225	4,425	3,87	4,11	4,05
$10^{18}\text{ KB (uescgs)} \dots \dots$	5,74	4,755	4,79	4,275	4,275			

écart pourrait provenir d'une mauvaise évaluation des constantes physiques (χ_v et n) du n -pentane extrapolées pour une température de 41 °C, température à laquelle le composé est normalement à l'état gazeux; or la contribution σ_b et la fonction $f(n_2)$ sont respectivement très sensibles aux valeurs de ces grandeurs physiques.

— Les points représentatifs des solvants cyclaniques sont systématiquement au-dessus des points correspondant de la droite définie par les solvants non polaires isotropes. L'hypothèse de MONTGOLFIER d'une légère anisotropie des cycloalcanes peut être justifiée par le fait qu'un déplacement chimique intramolécule d'un soluté dans un tel solvant correspond parfaitement à la valeur attendue pour la contribution δ_w , comme nous l'avons observé dans le cas du n -hexane ou des triméthyl-1,3,5 cyclohexanes.

— Dans le cadre de cette théorie, la variation de σ_w en fonction de la température conduit par ailleurs à des variations des déplacements chimiques des solutés non polaires supérieures à celles observées (de l'ordre de 0,02 Hz/°C) (³⁰).

— Enfin il n'est pas certain que cette théorie soit valable dans un domaine d'indices beaucoup plus étendu que celui que nous avons utilisé. En particulier, pour un solvant de très fort indice, tel que CS₂, la valeur de σ_w calculée conduirait à envisager, pour rendre compte du déplacement chimique expérimental, une contribution σ_a positive, ce qui semble en contradiction avec ce que l'on attend dans le cas d'une molécule linéaire anisotrope (¹).

En dépit de ces restrictions, il faut souligner que cette théorie permet de rendre compte, dans le domaine d'indices utilisé, des déplacements chimiques à dilution infinie, dus aux seules forces de dispersion, à mieux de 1 Hz près. Il serait illusoire de chercher à obtenir un meilleur accord sur la base d'une théorie qui ne caractérise le milieu que par un seul paramètre, son indice, et le soluté par un coefficient qui ne dépend que de ses caractéristiques propres. Sans perdre de vue les réserves qui s'imposent, nous utiliserons cette possibilité d'évaluation de σ_w .

Nous avons également étudié la loi de variation de cette contribution en fonction de la composition des solutions. Compte tenu des considérations précédentes, nous avons éliminé les composés cyclohexaniques et choisi les systèmes n -hexane-CCl₄ et n -heptane-CCl₄, ce solvant donnant une forte contribution σ_w . Nous avons alors observé que les variations des déplacements chimiques, en fonction de la fraction volumique de soluté, étaient rigoureusement linéaires à 0,1 Hz près (cf. fig. 2). Cette linéarité n'est pas parfaitement traduite par la loi de variation de la fonction $f(n_2)$. Si l'on utilise les déterminations expérimentales des indices des mélanges n -hexane-CCl₄ et n -heptane-CCl₄, celle-ci présente, en effet, un léger écart à la linéarité qui peut atteindre 0,4 Hz pour une fraction volumique égale à 0,5.

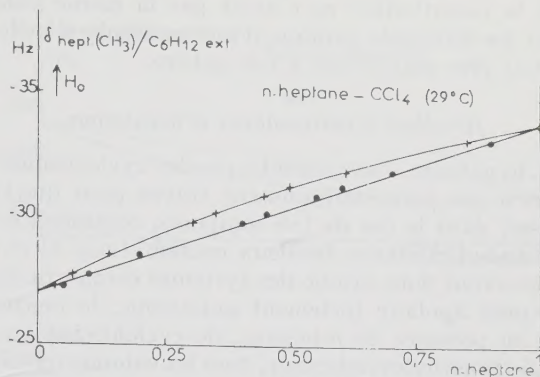


Fig. 2. — Déplacement chimique du groupement CH₃ du n -heptane en fonction de sa fraction molaire (+++++) et de sa fraction volumique (....) dans le mélange n -heptane-tétrachlorure de carbone. Référence externe : cyclohexane.

Effet de l'anisotropie du milieu.

De nombreux auteurs ont tenté d'évaluer cette contribution en tenant compte de la forme des molécules de soluté et de solvant. Cette contribution est particulièrement importante dans le cas de composés aromatiques pour lesquels l'approximation du courant de cycle a été souvent utilisée (^{31, 32}). Il est important de noter que toutes les expressions théoriques sont basées sur l'hypothèse d'une distribution uniforme des molécules anisotropes dans la solution.

Reprenant un modèle de molécule anisotrope à symétrie cylindrique, proposé par BOTHNER-BY et GLICK (³³) puis développé par ABRAHAM (³⁴), SCHUG (³⁵) montre que la contribution à la constante d'écran de chaque espèce anisotrope présente dans la solution est proportionnelle à sa fraction volumique. La contribution totale d'anisotropie de la solution tient compte de toutes les espèces anisotropes et serait, d'après le calcul de SCHUG, complètement indépendante de la nature, de la taille, de la forme du soluté considéré et déterminée seulement par les fractions volumiques et les caractéristiques géométriques des différentes espèces anisotropes. Une étude expérimentale du benzène, en solution dans le n -hexane, le tétrachlorure de carbone et le sulfure de carbone, devait permettre à SCHUG de vérifier que la contribution σ_a variait linéairement en fonction de la fraction volumique de benzène. Toutefois si l'on a soin de ne pas limiter l'étude expérimentale à celle du déplacement chimique de la substance anisotrope, mais si l'on étudie également le déplacement chimique du composé isotrope (par exemple le n -hexane), on met en défaut, comme nous le verrons, le caractère général de cette loi de variation. Par ailleurs, nos résultats expérimentaux montrent que la contribution σ_a n'est pas indépendante du soluté. BECCONSALL (³⁶) avait d'ailleurs, dans une étude limitée aux cas des solutés assimilables à des sphères, relié la valeur de σ_a au volume molaire du soluté. Enfin, il apparaissait, dans une étude expérimentale récente due à WINKLER et PHILIPSBORN (^{37, 38}),

que la contribution σ_a n'avait pas la même valeur pour les différents protons d'une molécule si celle-ci n'était plus assimilable à une sphère.

Résultats expérimentaux et discussion.

L'hypothèse d'une anisotropie des cycloalcanes ne nous a pas paru suffisamment étayée pour que l'on puisse, dans le cas de tels composés, considérer avec certitude l'existence des deux contributions σ_m et σ_a . Nous avons donc étudié des systèmes comportant un composé apolaire fortement anisotrope, le benzène, mis en présence de *n*-hexane, de cyclohexane ou de 1,3,5-triméthylcyclohexane, dont les volumes molaires sont suffisamment différents (respectivement 131, 108 et 163 cm³ à 20 °C).

Nous considérerons d'abord les résultats expérimentaux concernant les déplacements chimiques des solutés infiniment dilués dans le benzène (cf. tableau VI). Contrairement à BECCONSALL (36), nous avons tenu compte, pour évaluer σ_a , de la contribution σ_m . Si nous considérons le diagramme représentant le déplacement chimique du soluté en fonction de $f(n_2)$, l'écart à la droite passant par les points relatifs aux solvants non polaires isotropes représente, pour un solvant apolaire mais anisotrope, la contribution σ_a . Ainsi déterminées, les contributions, dues à l'anisotropie du benzène, sont respectivement égales à 36,1 Hz pour les protons du cyclohexane, 34,5 et 35,4 Hz pour les protons méthyliques et méthyléniques du *n*-hexane et elles varient de 35,5 à 40,2 Hz pour les différents groupes de protons des triméthyl-1,3,5 cyclohexanes. Notons que BECCONSALL (36) et ABRAHAM (34), considérant l'effet d'anisotropie du benzène sur le cyclohexane comme égal à la différence des déplacements chimiques du cyclohexane dans le tétrachlorure de carbone et le benzène, avaient évalué cet effet respectivement à 29,4 et 32 Hz. Pour les différents solutés, ce mode de détermination de σ_a nous conduit à des valeurs inférieures d'environ 4 Hz à celles que nous avons obtenues en faisant intervenir les effets de dispersion des solvants considérés.

Les différences des valeurs de σ_a déterminées pour les protons du cyclohexane et du *n*-hexane sont significatives. Elles sont en dehors de la marge d'erreur que l'on peut admettre sur le tracé de la droite représentant le déplacement chimique à dilution infinie de ces solutés dans les différents solvants inertes isotropes. Elles confirmeraient donc l'influence du volume molaire. Les résultats obtenus, sur les triméthyl-1,3,5 cyclohexanes semblent au contraire montrer l'influence prépondérante de la position des groupes de protons étudiés, l'effet d'anisotropie sur les protons de ce soluté pouvant atteindre, dans ce cas, des valeurs supérieures à celle qui correspond aux protons du cyclohexane, en dépit du volume molaire nettement moins important de ce dernier.

Les systèmes considérés nous ont également permis d'étudier la loi de variation de σ_a en fonction de la concentration des solutions. Le système *n*-hexane-benzène a, dans ce but, été étudié à

10 et 60 °C, les autres seulement à 41 °C, température de la sonde. Le seul travail antérieur en référence externe, auquel nous puissions nous référer, est celui de SCHUG (35). Nos résultats expérimentaux font apparaître nombre de divergences :

— SCHUG signalait qu'il n'obtenait pas de différence entre les susceptibilités magnétiques volumiques des solutions, qu'elles soient déterminées expérimentalement ou calculées par additivité. Or le système benzène-cyclohexane, par exemple, présente un volume d'excès suffisamment important pour que, si l'on en tient compte dans l'évaluation de δ_b , l'allure de la courbe de dilution soit sensiblement modifiée. Il est donc important d'obtenir, sur la mesure des volumes d'excès, une très bonne précision.

— Si l'on considère les déplacements chimiques du benzène dans différents solvants apolaires, les dilutions dans le cyclohexane et le tétrachlorure de carbone (fig. 3) conduisent à une variation parfaitement linéaire du déplacement chimique en fonction de la concentration dans la limite d'erreur de 0,1 Hz. Pour les autres solvants : *n*-hexane, triméthyl-1,3,5 cyclohexanes, une faible courbure est nettement mise en évidence (écart à la linéarité de l'ordre de 0,3 à 0,7 Hz).

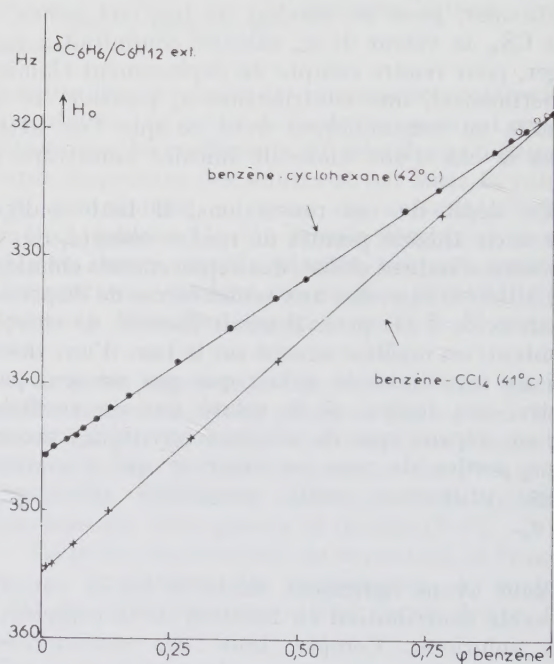


Fig. 3. — Déplacement chimique du benzène en fonction de sa fraction volumique dans les mélanges benzène-cyclohexane et benzène-tétrachlorure de carbone. Référence externe : cyclohexane.

— Les déplacements chimiques concernant les composés non aromatiques présentent une loi de variation non linéaire, l'écart à la linéarité pouvant atteindre 1 Hz. Il est à noter que la courbure est plus accentuée dans le domaine des fortes concentrations en composé anisotrope (fig. 4). Seul le déplacement chimique des protons méthyléniques du *n*-hexane est sensiblement linéaire dans tout le domaine de concentration.

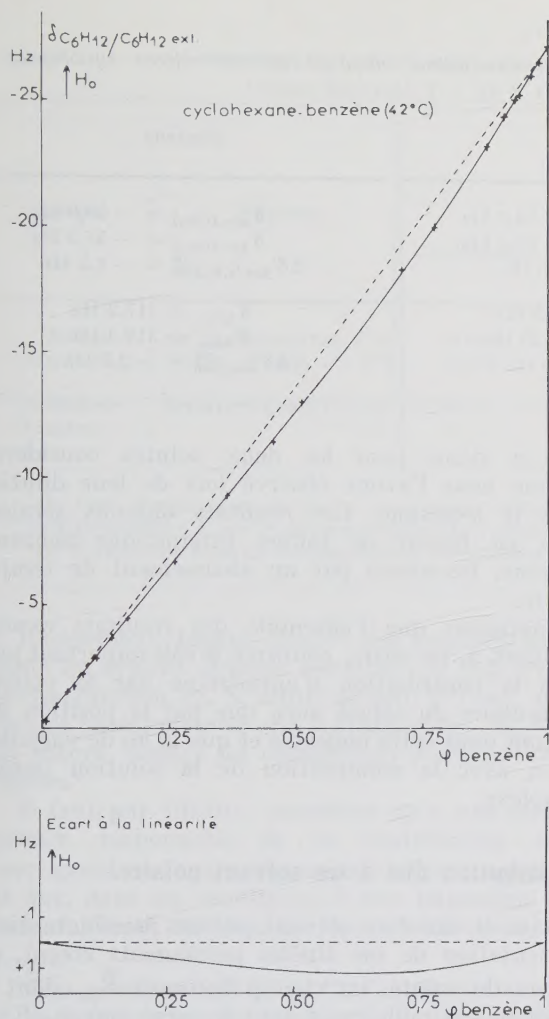


Fig. 4. — Déplacement chimique du cyclohexane en fonction de la fraction volumique de benzène, dans le mélange cyclohexane-benzène. Référence externe: cyclohexane. Écart à la linéarité du déplacement chimique du cyclohexane.

Pour éliminer toute incertitude qui pourrait être due à l'intervention des volumes d'excès, nous avons tracé les courbes de dilution correspondant à une référence interne [$\delta_{n\text{-hexane}/C_6H_6}$ (fig. 5), $\delta_{C_6H_6/C_6H_{12}}$ (fig. 6)] et aussi la courbe correspondant au déplacement chimique intramoléculaire [$\delta_{\text{hex. (CH}_3\text{)}/\text{hex. (CH}_2\text{)}}$ (fig. 7)]. Les courbures sont toujours légèrement plus accentuées dans le domaine des fortes concentrations en substance anisotrope.

Nos résultats expérimentaux permettent un certain nombre de remarques:

Dans l'étude du déplacement chimique intramoléculaire [$\delta_{\text{hex (CH}_3\text{)}/\text{hex. (CH}_2\text{)}}$], les seules contributions attendues sont σ_w et σ_a . Le benzène pouvant être considéré comme un solvant pratiquement inerte, rien ne permet de penser que la loi de variation linéaire de σ_w puisse être modifiée. Dans ces conditions la courbure observée semble imputable à des lois de variation de σ_a qui seraient différentes au niveau des groupes CH_3 et CH_2 du *n*-hexane. La loi de variation de σ_a serait donc complexe et la position,

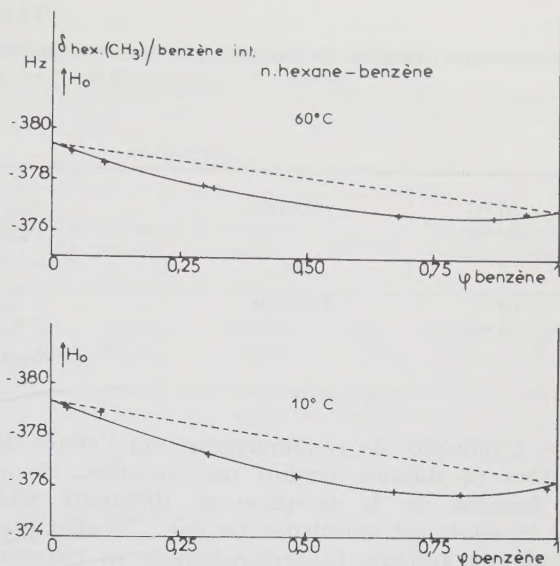


Fig. 5. — Déplacement chimique du groupement CH_3 du *n*-hexane dans le mélange *n*-hexane-benzène en fonction de la fraction volumique de benzène. Référence interne: benzène.

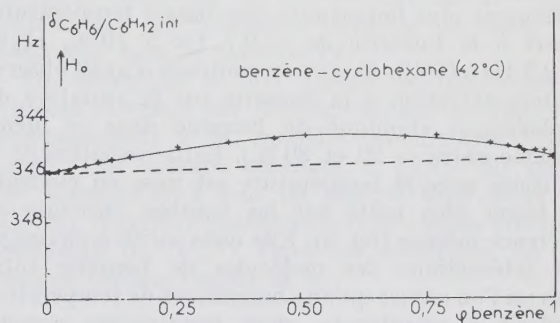


Fig. 6. — Déplacement chimique du benzène en fonction de sa fraction volumique dans le mélange benzène-cyclohexane. Référence interne: cyclohexane.

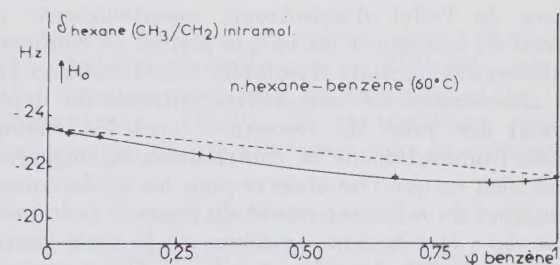


Fig. 7. — Déplacement chimique intramoléculaire du *n*-hexane dans le mélange *n*-hexane-benzène en fonction de la fraction volumique de benzène.

au sein d'une molécule, d'un groupe de protons ne se traduirait pas, sur l'expression de σ_a , par l'intervention d'un simple facteur numérique. Si la loi de variation de σ_a en fonction de la composition de la solution varie pour les différents groupes de protons d'une molécule, *a fortiori* différera-t-elle d'une molécule de soluté à une autre. Par ailleurs cette loi de variation est probablement responsable de la plus forte courbure observée sur les courbes de dilution des solutés aliphatiques, dans le domaine des concentrations élevées en composé anisotrope.

TABLEAU III

Déplacements chimiques du *n*-hexane et du benzène infiniment dilués dans ces mêmes composés. Référence externe : cyclohexane.

		<i>n</i> -hexane	Benzène
10 °C	<i>n</i> -hexane	$\delta_{\text{hex.}(\text{CH}_3)} = -34,5 \text{ Hz}$	$\delta'_{\text{hex.}(\text{CH}_3)} = -59,0 \text{ Hz}$
60 °C		$\delta_{\text{hex.}(\text{CH}_3)} = -35,0 \text{ Hz}$	$\delta'_{\text{hex.}(\text{CH}_3)} = -57,5 \text{ Hz}$
		$\Delta\delta_{\text{hex.}(\text{CH}_3)} _{60}^{10} = 0,5 \text{ Hz}$	$\Delta\delta'_{\text{hex.}(\text{CH}_3)} _{60}^{10} = -1,5 \text{ Hz}$
10 °C	Benzène	$\delta_{\text{benz.}} = 344,8 \text{ Hz}$	$\delta'_{\text{benz.}} = 317,2 \text{ Hz}$
60 °C		$\delta_{\text{benz.}} = 344,35 \text{ Hz}$	$\delta'_{\text{benz.}} = 319,4 \text{ Hz}$
		$\Delta\delta_{\text{benz.}} _{60}^{10} = 0,45 \text{ Hz}$	$\Delta\delta'_{\text{benz.}} _{60}^{10} = -2,2 \text{ Hz}$

— L'influence de la température sur l'allure des courbes de dilution traduit une évolution de σ_a , en fonction de la température, différente selon que le soluté est anisotrope ou non. En effet dans l'étude du système benzène-*n*-hexane en référence externe, les courbes de dilution relatives au *n*-hexane présentent pratiquement le même écart à la linéarité à 10 °C et à 60 °C. La variation du déplacement chimique du benzène montre par contre une courbure nettement plus importante aux basses températures (écart à la linéarité de $-0,7 \text{ Hz}$ à 10 °C, et de $-0,3 \text{ Hz}$ à 60 °C). (SCHUG au contraire n'avait observé aucune déviation à la linéarité sur la variation du déplacement chimique du benzène dans ce même système entre -20 et 30 °C). Cette variation de la courbure avec la température est mise en évidence de façon plus nette sur les courbes obtenues en référence interne (fig. 5). Elle nous incite à envisager des interactions des molécules de benzène entre elles : si l'on admet qu'un abaissement de température tendrait à orienter les plans benzéniques parallèlement les uns aux autres (^{39, 40, 41}), la répartition des molécules anisotropes ne serait plus parfaitement uniforme et on observerait une augmentation de l'effet d'anisotropie essentiellement au niveau du benzène; c'est ce que permet de confirmer l'examen des résultats rassemblés dans le tableau III. Un abaissement de température entraîne un déplacement des raies de résonance vers les champs faibles (diminution de la contribution σ_w négative). C'est bien ce que l'on observe pour les déplacements chimiques du *n*-hexane pur et du benzène infiniment dilué dans le *n*-hexane, systèmes où la seule contribution à l'effet de solvant est σ_w . On remarque, dans ce cas, que sa variation avec la température est la même sur les deux solutés. En ce qui concerne les déplacements chimiques de ces mêmes solutés dans le benzène, un abaissement de température entraîne un déplacement des raies de résonance vers les champs forts. Ceci est en contradiction avec ce que l'on attend sur la base de la variation de la seule contribution σ_w avec la température. Nous sommes donc amenés à conclure qu'une contribution σ_a , qui intervient dans l'effet de solvant du benzène, augmente quand la température diminue, et ceci de façon plus importante lorsque le soluté est le benzène. Cela suppose néanmoins que la variation avec la température de la contribution σ_w due au benzène

soit la même pour les deux solutés considérés, comme nous l'avons observé lors de leur dilution dans le *n*-hexane. Les résultats obtenus seraient alors en faveur de faibles interactions benzène-benzène, favorisées par un abaissement de température.

Rappelons que l'ensemble des résultats expérimentaux a, en outre, confirmé le rôle important joué dans la contribution d'anisotropie par le volume moléculaire du soluté ainsi que par la position des protons dans cette molécule et que la loi de variation de σ_a avec la composition de la solution semble complexe.

Contribution due à un solvant polaire.

Dans le cas d'un solvant polaire, les fluctuations d'orientation de ses dipôles permanents créent, au niveau du soluté, un champ fluctuant $\vec{E}_{p_2}$, dont la moyenne est nulle mais dont le carré moyen $\langle E_{p_2}^2 \rangle$ est différent de zéro. C'est l'origine de la contribution que nous désignerons dans le cas d'un soluté non polaire par $\sigma_{(E_{p_2}^2)}$ (*).

Dans l'hypothèse d'un milieu continu, caractérisé par sa constante diélectrique et son indice, de MONGOLFIER (^{21d}) a essayé de calculer la moyenne quadratique du champ en supposant un empilement compact des molécules et des orientations indépendantes pour les dipôles. L'expression de $\langle E_{p_2}^2 \rangle$ peut s'écrire :

$$\langle E_{p_2}^2 \rangle = \frac{2}{3} \cdot \frac{81}{16 \pi^2} kT \frac{(\epsilon_2 - n_2^2)(2\epsilon_2 + n_2^2)}{\epsilon_2} \frac{1}{a_1^3}$$

et l'on a :

$$\sigma_{(E_{p_2}^2)} = -KB \langle E_{p_2}^2 \rangle$$

k est la constante de BOLTZMAN et a_1 le rayon de cavité correspondant à la molécule de soluté.

Cette expression permet d'obtenir, compte tenu des approximations sur lesquelles elle est basée, un ordre de grandeur de la contribution $\sigma_{(E_{p_2}^2)}$. Toujours dans l'hypothèse d'un milieu continu, NICOL et coll. (^{23, 24}), ont suggéré un terme d'interaction proportionnel à

$$(\epsilon_2 - n_2^2)(2\epsilon_2 + n_2^2)/\epsilon_2(n_2^2 + 2)^2$$

(*) Cette notation a été adoptée pour rappeler que ce champ est dû à la seule polarité du solvant.

TABLEAU IV

Valeurs de $\langle E_{p_2}^2 \rangle 10^{-10}$ *uescs* relatives au cyclohexane infiniment dilué dans divers solvants.
Calculs faits pour $T = 41^\circ\text{C}$ sauf dans le cas du dichlorométhane : $T = 35^\circ\text{C}$.

Modèles	Auteurs	Solvants						
		1,4-dioxanne	Tétrahydro- pyranne	Diméthoxy-1,2 éthane	Dichloro- méthane	Acétone	Nitro- méthane	Diméthyl- sulfoxyde
« Milieu continu »	de MONTGOLFIER ⁽²¹⁾ NICOL et coll. (*) ⁽²⁴⁾	0,018	0,251	0,343	0,486	1,23	2,26	2,97
		0,016	0,227	0,330	0,443	1,22	2,16	2,47
« Collisions binaires »	SCHMIDT et coll. ⁽¹⁰⁾ (a)	0				0,954		
	— (b)	0			0,492	0,876		

(*) Dans l'expression de NICOL, nous avons utilisé : $R = 10,5 \text{ \AA}$, $R/d \approx 3$.

(a) Évaluation à partir des paramètres du cyclohexane cités dans la référence ⁽⁹⁾.

(b) Évaluation à partir des paramètres du cyclohexane cités dans la référence ⁽¹⁰⁾.

Récemment, tenant compte des résultats intéressants qu'avaient obtenus RUMMENS et coll. ⁽⁹⁾ pour la contribution σ_w , SCHMIDT et coll. ⁽¹⁸⁾ ont, sur les mêmes bases, proposé une évaluation de $\langle E_{p_2}^2 \rangle$ qui, ici encore, néglige les corrélations d'orientation des dipôles.

Il faut, par ailleurs, considérer qu'à une molécule polaire, responsable de la contribution $\sigma_{\langle E_{p_2}^2 \rangle}$, correspond un tenseur de susceptibilités magnétiques et que, dans ces conditions, il sera impossible expérimentalement de dissocier les contributions σ_a et $\sigma_{\langle E_{p_2}^2 \rangle}$.

Nous avons vu (cf. (2) p. 1254) que pour les solutés et les solvants inertes étudiés, la droite $\delta = P_1 f(n_2)$ permettait une bonne évaluation des effets de VAN DER WAALS. L'écart à cette droite, σ_{p_2} , dans le cas d'un soluté non polaire, infiniment dilué un solvant polaire, devrait donc pouvoir traduire la somme des contributions σ_a et $\sigma_{\langle E_{p_2}^2 \rangle}$: $\sigma_{p_2} = \sigma_a - KB \langle E_{p_2}^2 \rangle$. Connaissant les écarts σ_{p_2} obtenus dans le cas de deux solutés inertes, infiniment dilués dans le même solvant polaire, on devrait théoriquement pouvoir évaluer séparément les contributions σ_a et $\sigma_{\langle E_{p_2}^2 \rangle}$, si l'on admet en première approximation qu'elles sont pratiquement identiques sur ces deux solutés. Malheureusement le cyclohexane et le *n*-hexane ont des comportements très semblables dans un même solvant et de ce fait l'erreur expérimentale, si minime soit-elle, enlève toute validité au calcul de σ_a et $\sigma_{\langle E_{p_2}^2 \rangle}$.

Par ailleurs les théories qui permettraient de déterminer la contribution σ_a due à une molécule polaire nécessitent une connaissance précise des tenseurs de susceptibilités magnétiques. Or, même pour l'acétone, les valeurs des susceptibilités principales déterminées par différents auteurs sont si contradictoires qu'aucun calcul *a priori* ne paraît légitime ⁽⁴²⁻⁴⁷⁾.

Dans ces conditions, il nous a paru intéressant de voir dans quelles limites de validité nous pouvions évaluer la contribution $\sigma_{\langle E_{p_2}^2 \rangle}$, due à un solvant

polaire, de façon à pouvoir déduire des données expérimentales une valeur au moins approchée de la contribution σ_a . Les évaluations de $\langle E_{p_2}^2 \rangle$, basées sur les différents modèles proposés, sont résumées dans le tableau IV.

On remarque le bon accord existant entre les valeurs calculées par des expressions théoriques qui correspondent à des modèles essentiellement différents. Les valeurs obtenues à partir du modèle de MONTGOLFIER sont en général légèrement plus élevées. Nous les considérerons donc comme une valeur maximale de $\langle E_{p_2}^2 \rangle$. Dans ces conditions, on peut donner comme limites de σ_a :

$$\sigma_{p_2} \leq \sigma_a \leq \sigma_{p_2} + KB \langle E_{p_2}^2 \rangle$$

Résultats expérimentaux et discussion.

Le tableau V donne les valeurs ainsi obtenues des contributions d'anisotropies de différents solvants. On remarque que pour le dioxanne et le tétrahydropyranne (THP), les contributions sont du même ordre de grandeur que pour le cyclohexane.

TABLEAU V

Contributions $\sigma_{p_2} = \sigma_{\langle E_{p_2}^2 \rangle} + \sigma_a$ relatives au cyclohexane infiniment dilué dans divers solvants polaires.
 $T = 41^\circ\text{C}$ sauf dans le cas de la *N*-méthylaniline (29°C) et du pyrrole (15°C).

	$\sigma_{p_2}(\text{Hz})$	$\sigma_{\langle E_{p_2}^2 \rangle}(\text{Hz})$	$\sigma_a(\text{Hz})$
1,4-dioxanne	1,1	— 0,05	1,15
Tétrahydropyranne	2,1	— 0,65	2,75
Diméthoxy-1,2 éthane . .	— 1,9	— 0,9	— 1,0
Acétone	3,2	— 3,15	6,35
Nitrométhane	5,8	— 5,8	11,6
Diméthylsulfoxyde	1,9	— 7,6	9,5
<i>N</i> -méthylaniline (29°C) .	34,6	— 0,7	35,3
Pyrrole (15°C)	22,7	— 1,1	23,8

Le diméthoxy-1,2 éthane présente une contribution négative (de MONTGOLFIER avoir évalué la contribution d'anisotropie de l'éther éthylique à $-0,025$ ppm soit $-1,5$ Hz). La contribution due au nitrométhane (11,6 Hz) est en contradiction avec une étude effectuée récemment par RAYNES et RAZA ⁽¹⁴⁾. Reprenant des données expérimentales obtenues par BUCKINGHAM et coll. ⁽¹⁾ sur le méthane à dilution infinie dans le nitrométhane, ces auteurs avaient conclu à une contribution moyenne d'anisotropie du nitrométhane nulle. A partir des mêmes résultats expérimentaux et en corrigeant les déplacements chimiques observés à l'aide des valeurs des susceptibilités magnétiques que nous avons utilisées, nous avons pu déterminer le coefficient KB du méthane : $1,35 \cdot 10^{-18}$ uescgs en excellent accord avec les résultats expérimentaux de RUMMENS et BERNSTEIN ⁽⁴⁸⁾ et le calcul de MONTGOLFIER ⁽²¹⁾. A partir de la valeur de σ_{p_2} (3,4 Hz) déterminée sur le diagramme du méthane et de la valeur calculée pour $\sigma_{(F_{p_2}^2)}$ ($-6,7$ Hz), nous avons déduit une contribution d'anisotropie du nitrométhane sur le méthane égale à 10,1 Hz; nous confirmons ainsi l'ordre de grandeur de l'anisotropie du nitrométhane telle que nous l'avions déterminée sur le cyclohexane. Une confirmation analogue a été obtenue pour l'anisotropie due à l'acétone. Seules, peut-être, les contributions d'anisotropie du DMSO, de la N-méthylaniline et du pyrrole pourraient ne pas être considérées avec certitude. En effet, nous avons fait quelques réserves sur la possibilité de calculer la contribution σ_w pour des composés d'indices relativement élevés. Une erreur sur la contribution σ_w se répercuterait sur σ_{p_2} et par conséquent sur la valeur de σ_a . Néanmoins, les ordres de grandeur des contributions σ_a dues au pyrrole et à la N-méthylaniline sont confirmées par des calculs théoriques de « courant de cycle ». Le bon accord des théories concernant l'évaluation de $\langle E_{p_2}^2 \rangle$ permet de valider cet ensemble cohérent de résultats concernant les contributions d'anisotropie dues à différents solvants polaires.

Nous avons ensuite étudié le comportement d'un composé inerte en fonction de sa concentration dans un milieu polaire. Nous avons utilisé comme solvant polaire d'une part l'acétone, d'autre part la N-méthylaniline et le pyrrole, (cf. fig. 8), pour lesquels l'existence d'une autoassociation par liaison hydrogène est bien établie ⁽⁴⁹⁻⁵³⁾. Nous avons, de plus, complété cette étude par celle de deux systèmes ternaires: cyclohexane à dilution infinie dans le mélange tétrachlorure de carbone-nitrométhane (fig. 9) et TMS à concentration très faible dans le mélange DMSO-fréon 112. Les expressions théoriques proposées par de MONTGOLFIER et NICOL nous ont permis de calculer les lois de variation de $\sigma_{(F_{p_2}^2)}$ pour les divers mélanges étudiés. Nous considérerons d'abord le mélange nitrométhane- CCl_4 pour lequel cette contribution est assez importante. La loi de variation de la constante diélectrique du mélange a été déterminée expérimentalement ⁽⁵⁴⁾ et celle de l'indice calculée par additivité des réfractions moléculaires ⁽⁵⁵⁾. La variation de $\sigma_{(F_{p_2}^2)}$ est pratique-

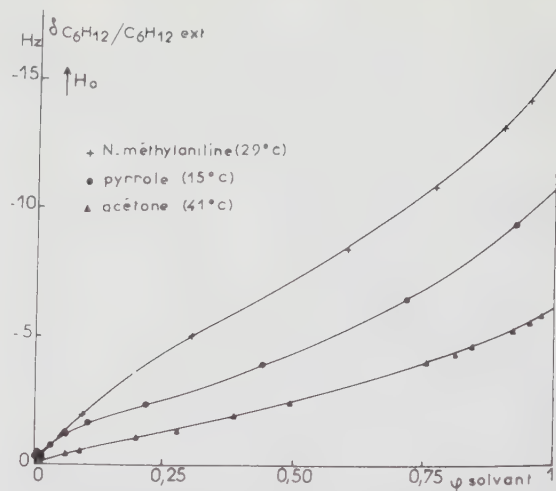


Fig. 8. — Déplacement chimique du cyclohexane dans les mélanges cyclohexane-acétone, cyclohexane-pyrrole, cyclohexane-N-méthylaniline, en fonction de la fraction volumique de solvant. Référence externe: cyclohexane.

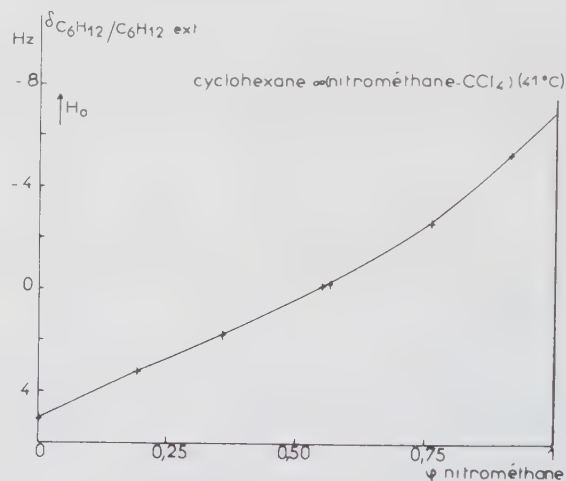


Fig. 9. — Déplacement chimique du cyclohexane à dilution infinie dans le mélange tétrachlorure de carbone-nitrométhane en fonction de la fraction volumique de nitrométhane. Référence externe: cyclohexane.

ment linéaire en fonction de la fraction volumique de nitrométhane (écart à la linéarité 0,4 Hz). Dans le cas du système cyclohexane-acétone, la variation de $\sigma_{(F_{p_2}^2)}$ est linéaire dans la limite de précision de 0,1 Hz. Pour les systèmes cyclohexane-N-méthylaniline et cyclohexane-pyrrole, l'amplitude de la variation est trop faible pour mettre en évidence un éventuel défaut de linéarité.

L'allure des courbes observées en référence externe traduit en fait la variation de l'ensemble des contributions σ_w , σ_a , $\sigma_{(F_{p_2}^2)}$. Nous supposons que la loi de variation linéaire de σ_w reste encore valable dans le cas d'un solvant polaire. Rappelons que celle de σ_a , plus complexe, fait apparaître une certaine courbure, généralement plus accentuée dans le domaine des fortes concentrations en composé anisotrope; celle de $\sigma_{(F_{p_2}^2)}$ enfin, ne donne au maximum qu'une très faible courbure.

Si l'on examine les courbes de dilution du cyclohexane dans la N-méthylaniline et le pyrrole

(cf. fig. 8), on observe un point d'inflexion. Ces composés étant associés par liaison hydrogène, la proportion de molécules autoassociées varie rapidement dans le domaine des faibles concentrations en N-méthylaniline ou en pyrrole, entraînant une forte variation de l'anisotropie statistique dans ce domaine. Ceci pourrait rendre compte de la courbure observée pour les faibles concentrations en composés anisotropes. Par contre des interactions dipolaires entre molécules d'acétone, de nitrométhane ou de DMSO, si elles existent, seraient trop faibles pour être ressenties au niveau d'un soluté non polaire présent dans ce milieu. Quant à l'allure des courbes dans le domaine des fortes concentrations en solvant polaire, elle est probablement dominée par la loi complexe de la variation de σ_a .

Conclusion.

Nous avons pu, sur la base de théories récentes, évaluer l'ensemble des contributions qui participent au déplacement chimique d'un soluté non polaire.

Pour chacune d'elles, nous nous sommes efforcés de préciser les paramètres qui semblent jouer un rôle prépondérant.

Il est particulièrement important, dans le cas de solvants polaires de tenir compte de la contribution $\sigma_{(F, \rho_2^2)}$. Cela nous a permis de donner des valeurs des effets d'anisotropie d'un certain nombre de solvants polaires.

Enfin nous avons précisé, en fonction de la composition du milieu, les lois de variation de chacune des contributions.

Cette étude a été faite pour permettre une meilleure compréhension des effets de solvant dans le cas plus complexe d'un soluté polaire, problème qui fera l'objet d'un prochain mémoire.

Nous sommes reconnaissants à M^{lle} M. L. JOSIEN pour l'intérêt qu'elle a manifesté à ce travail.

Nous remercions très vivement M^{lles} Claude COUPRY et Marielle WULMET pour l'aide précieuse qu'elles nous ont apportée dans cette étude et M. D. BERTIN à qui nous devons la détermination de nombreuses constantes physiques.

TABLEAU VI

Déplacements chimiques de divers solutés infiniment dilués dans différents solvants.

Référence externe : cyclohexane.

Solvants ↓	Solutés → <i>n</i> -heptane (29 °C)		<i>n</i> -hexane (41 °C)		Cyclo- hexane (41 °C)	triméthyl-1,3,5 cyclohexanes (29 °C)					Benzène (41 °C)
	CH ₃	CH ₂	CH ₃	CH ₂		<i>trans</i> - (CH ₃) _{ax}	<i>trans</i> - (CH ₃) _{eq}	<i>cis</i> - (CH ₃) _{eq}	<i>trans</i> - et <i>cis</i> - (*)		
									(CH)(a)	(CH)(b)	
Gaz			— 45,4	— 19,5	— 11,5						
<i>n</i> -pentane	—	—	—	—	— 2,15	— 29,0	— 37,6	— 35,3	— 48,7	13,7	
<i>n</i> -hexane	—	—	— 34,5 (c)	—							344,8 (c)
	—	—	— 34,9	— 11,2	— 1,8	— 29,0	— 37,7	— 35,5	— 48,9	13,25	(344,2)
	—	—	— 35,0 (d)								334,35 (d)
<i>n</i> -heptane	— 34,1	— 10,4	—	—	1,05						
<i>n</i> -octane	—	—	—	—	— 0,6	— 28,2	— 36,5	— 34,4	— 48,0	14,1	345,5
Cyclohexane			— 33,0	— 9,7	0						346,0
triméthyl-1,3,5 cyclo- hexanes						— 27,7	— 36,4	— 34,1	— 47,3	14,3	
CCl ₄	— 27,1	— 4,6	— 27,5	— 4,6	5,1	— 22,1	— 30,6	— 28,5	— 42,3	19,9	354,9
CCl ₂ F — CCl ₂ F (fréon 112)			— 34,6	— 11,2	— 1,65						
Diméthoxy-1,2 éthane			— 32,7		0,2						
1,4-dioxanne			— 31,6	— 8,1	0,7						
Tétrahydropyranne ..			— 33,3		— 0,6						
Acétone			— 38,5	— 14,7	— 6,1						
Nitrométhane			— 40,5	— 16,7	— 7,0						
Diméthylsulfoxyde ..			— 26,9	— 3,8	5,2						
Benzène			— 59,0 (c)								317,2 (c)
			(— 57,5)	(— 36,0)	— 27,3	— 53,9	— 60,2	— 58,5	— 76,0	— 16,7	318,5
			— 57,5 (d)								319,4 (d)
N-méthyl aniline					— 15,5 (e)						
Pyrrole					— 10,7 (f)						

Les températures sont indiquées à côté du soluté sauf cas particuliers :

c) T = 10 °C; d) T = 60 °C; e) T = 29 °C; f) T = 15 °C.

(*) a et b sont des raies existant dans les spectres de chacun des isomères qui constituent le mélange étudié.

TABLEAU VII

Constantes physiques des composés purs utilisées dans les calculs.

	<i>t</i> °C	<i>d</i> g/cm ³	<i>n</i> _D	ε	— 10 ⁶ χ _M uemu/g	10 ¹² I ergs	10 ²⁴ α (<i>r</i>) cm ³ /molécule	10 ¹⁸ μ uescgs	10 ¹⁸ r ₀ cm	ε'/k °K
<i>n</i> -pentane	29	0,617 3 (a)	1,352 8 (c)		63,3 (n)	16,90 (o)	10,12	0		
	41	0,602 9 (a)	1,346 4 (c)							
<i>n</i> -hexane	10	0,668 4 (a)	1,380 5 (a)	1,909 (a)	74,3 (n)	16,80 (o)	11,88	0		
	29	0,651 4 (a)	1,370 0 (a)	1,879 5 (a)						
	41	0,640 3 (a)	1,363 4 (a)	1,860 5 (a)						
	60	0,622 0 (a)	1,353 0 (a)	1,831 (a)						
<i>n</i> -heptane	29	0,676 0 (a)	1,383 (a)	1,905 5 (h)	85,25 (n)	16,58 (o)	13,73	0	6,32 (y)	403 (y)
	41	0,665 7 (a)	1,376 9 (a)	1,886 7 (h)						
<i>n</i> -octane	29	0,695 1 (a)	1,393 2 (a)	1,936 (a, i)	96,63 (n)	16,40 (o)	15,59	0		
	41	0,685 1 (a)	1,387 6 (a)	1,919 (a, i)						
Cyclohexane	10	0,788 2 (a)	1,431 6 (a)	2,038 4 (a)	65,79 (b)	15,83 (p)	11,00	0	6,14 (y)	313 (y)
	15	0,783 7 (a)	1,429 0 (a)	2,030 6 (a)					6,78 (g)	390,3 (g)
	29	0,770 4 (a)	1,421 4 (a)	2,008 8 (a)						
	35	0,764 6 (a)	1,418 2 (a)	1,999 5 (a)						
	41	0,759 0 (a)	1,415 1 (a)	1,990 0 (a)						
	60	0,740 7 (a)	1,404 9 (a)	1,960 4 (a)						
triméthyl-1,3,5 cyclohexanes (*)	29	0,765 5 (b)	1,417 4 (a, b,)		104,35 (b)			0		
CCl ₄	29	1,576 (c)	1,455 1 (a)	2,220 (a)	66,37 (b)	18,37 (p)	10,50	0	5,77 (y)	335 (y)
	41	1,553 (c)	1,448 3 (a)	2,198 (a)						
CCl ₂ F—CCl ₂ F (fréon 112) ..	41	1,613 8 (b)	1,405 6 (e)	2,49 (j)	94,38 (b)					
Diméthoxy-1,2 éthane ..	41	0,843 6 (c)	1,369 8 (b)	6,47 (e)	57,35 (b)		9,58	1,59 (s)		
1,4 dioxane	41	1,010 (b)	1,413 4 (a)	2,182 (k)	51,68 (b)	15,25 (p)	8,63	0	5,91 (y)	295 (y)
Tétrahydropyranne	41	0,864 2 (c)	1,411 1 (c, f)	5,16 (l)	58,87 (b)			1,57 (t)		
Acétone	41	0,767 6 (c)	1,347 3 (a)	19,2 (k)	33,22 (b)	15,52 (p)	6,41	2,85 (u)	3,93 (g)	513,2 (g)
Nitrométhane	41	1,109 (c)	1,327 8 (c)	34,3 (m)	21,60 (b)	18,17 (p)		3,50 (u)		
Diméthylsulfoxyde	41	1,080 5 (d)	1,469 1 (d)	45,15 (d)	44,13 (b)	14,42 (g)		3,9 (v)		
Benzène	10	0,889 5 (a)	1,507 4 (a)	2,304 (k)	54,41 (b)	15,38 (k)	10,39	0	5,63 (y)	335 (y)
	29	0,869 2 (a)	1,495 3 (a)	2,266 (k)						
	41	0,856 2 (a)	1,487 8 (a)	2,242 (k)						
	60	0,836 0 (a)	1,475 7 (a)	2,204 (k)						
N-méthylaniline	29	0,979 0 (c)	1,565 8 (a)	8,82 (e)	73,41 (b)			1,65 (w)		
Pyrrole	15	0,974 2 (c)	1,512 5 (a)		48,43 (b)	14,26 (g)		1,84 (x)		
Dichlorométhane	35	1,298 8 (a)	1,416 2 (g)	8,54 (k)		18,18 (g)		1,59 (u)	3,12 (g)	734,2 (g)
Tétranitrométhane	35	1,611 (c)	1,430 7 (c)	2,3 (c)	43,02 (n)			0		
2-pentanone	35	0,792 9 (g)	1,382 8 (a)	14,45 (k)			10,04	2,6 (g)	3,31 (g)	634,5 (g)

(*) Données relatives au mélange d'isomères *cis* et *trans* étudié (73 % de l'isomérisme *cis* et 27 % de l'isomère *trans*).

a) J. TIMMERMANS. — *Physico-chemical constants of pure organic compounds*, Vol. I, 1950, Vol. II, 1965, Elsevier publishing company, New York. b) Ce travail. c) *Beilstein handbuch der Organischen Chemie*, Springer Verlag. d) H. L. SCHLAER et N. SCHAFERFERNICHT. — *Angew. Chem.*, 1960, **72**, 618. e) D. BERTIN — communication privée. f) R. FAVIER. — *D.E.S. Rabat*, 1967 — g) R. L. SCHMIDT, R. S. BUTLER et J. H. GOLDSTEIN. — *J. phys. Chem.*, 1969, **73**, 1117. h) *Dielectrics*, 1962, **26**, 31; *dε/dT* estimée identique à celle du cyclohexane et du *n*-hexane. i) *Dielectrics*, 1962, **26**, 33. j) *Fréon*, bulletin technique édité par E. I. du Pont de Nemours and Co. Wilmington-Delaware, 19898 USA, 1964; *dε/dT* estimée identique à celle du CCl₄. k) *Handbook of Chemistry and Physics*, 46^e ed. R. C. Weast Ed., The Chemical Rubber Publishing Co, Cleveland, Ohio, USA. l) J. ROVEILLO. — *D.E.S.*, Rabat, 1967; E. A. MOELWYN-HUGHES et P. L. THORPE. — *Proc. Roy. Soc.*, 1964, **A 227**, 428. m) C. G. MALMBERG et A. A. MARYOTT — Données non publiées. National Bureau of Standards. n) LANDOLT BÖRNSTEIN, *Zahlenwerte und funktionen*. Vol. II, partie 10, Ed. Springer-Verlag, 1967. o) V. VEDENEYEV, I. GURVICH, V. KONDRAT'YEV, V. MEDVEDEV et Y. FRANKOVICH. — *Bond energies Ionization potentials and electron affinities*. Ed. Arnold, 1966. p) R. W. KISER. — *Table of ionization potentials*, U.S. Atomic Energy Commission, Kansas State University, 1960. q) L. D. ISAACS, W. C. PRICE et R. G. RIDLEY. — *The threshold of space*, ed. M. Zelkoff, Pergamon Press, 1967. r) α calculée par l'expression α = (3 V_M/4N_Aπ) (n² - 1)/(n² + 2), V_M volume molaire, N_A nombre d'Avogadro, n indice de réfraction. s) I. P. GOL'DUSTEIN, E. N. GUR'YANOVA, E. S. PETROV et A. I. SHATENSHTEN. — *Zh. strukt. Khim.*, 1966, **7**, 222; T = 25 °C. Solvant: *n*-hexane. t) GIARVINI. — *D.E.S.*, Rabat, 1967; T = 25 °C. Solvant: cyclohexane. u) A. L. Mac CLELLAN. — *Tables of experimental dipole moments*. Ed. W. H. Freeman and co. San Francisco USA, 1963; phase gazeuse. v) Référence u, solvant: benzène. w) D. BERTIN. — Communication privée, T = 25 °C. Solvant: benzène. x) M. GOMEL. — *Thèse* Paris, 1963; phase gazeuse. y) F. H. A. RUMMENS, W. T. RAYNES et H. J. BERNSTEIN. — *J. phys. Chem.*, 1968, **72**, 2111.

Les constantes physiques (*d*, *n*, ε) relatives aux solutions sont données dans la thèse de M. Th. CHENON.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) A. D. BUCKINGHAM, T. SCHAEFFER et W. G. SCHNEIDER. — *J. chem. Phys.*, 1960, **32**, 1227. (2) P. LASZLO. — « Solvent effects and nuclear magnetic resonance », *Progress in NMR Spectroscopy*, Vol. III, Pergamon Press, 1967. (3) K. FREI et H. J. BERNSTEIN. — *J. chem. Phys.*, 1962, **37**, 1891. (4) C. LUSSAN. — *J. Chim. phys.*, 1964, **61**, 462.

- (5) N. LUMBROSO, T. K. WU et B. P. DAILEY. — *J. chem. Phys.*, 1963, **67**, 2469.
- (6) P. LASZLO et J. I. MUSER. — *J. chem. Phys.*, 1964, **41**, 3906.
- (7) B. FONTAINE, M. T. CHENON et N. LUMBROSO-BADER. — *J. Chim. phys.*, 1965, **62**, 1075.
- (8) W. T. RAYNES, A. D. BUCKINGHAM et H. J. BERNSTEIN. — *J. chem. Phys.*, 1962, **36**, 3481.
- (9) F. H. A. RUMMENS, W. T. RAYNES et H. J. BERNSTEIN. — *J. phys. Chem.*, 1968, **72**, 2111.
- (10) R. L. SCHMIDT, R. S. BUTLER et J. H. GOLDSTEIN. — *J. phys. Chem.*, 1969, **73**, 1117.
- (11) R. W. TAFT, G. B. KLINGENSMITH et S. EHRENSON. — *J. amer. chem. Soc.*, 1965, **87**, 3620.
- (12) I. P. KUNTZ et M. D. JOHNSTON. — *J. amer. chem. Soc.*, 1967, **89**, 6008.
- (13) M. D. JOHNSTON, S. P. GASPARRO et I. P. KUNTZ. — *J. amer. chem. Soc.*, 1969, **91**, 5715.
- (14) W. T. RAYNES et M. A. RAZA. — *Molec. Phys.*, 1969, **17**, 157.
- (15) D. BERTIN, M. GOMEL et N. LUMBROSO-BADER. — *C.R. Acad. Sci.*, 1964, **258**, 2301.
- (16) T. W. MARSHALL et J. A. POPLÉ. — *Molec. Phys.*, 1958, **1**, 199.
- (17) M. J. STEPHEN. — *Molec. Phys.*, 1958, **1**, 223.
- (18) R. A. KROMHOUT et B. LINDER. — *J. magnetic Resonance*, 1969, **1**, 450.
- (19) B. B. HOWARD, B. LINDER et M. J. EMERSON. — *J. chem. Phys.*, 1962, **36**, 485.
- (20) E. G. MACRAE. — *J. phys. Chem.*, 1957, **61**, 562.
- (21) P. de MONTGOLFIER. — a) Thèse, Nancy, 1967; b) *J. Chim. phys.*, 1967, **64**, 639; c) *J. Chim. phys.*, 1969, **66**, 685; d) Communication privée.
- (22) P. LASZLO, A. SPEERT et W. T. RAYNES. — *J. chem. Phys.*, 1969, **51**, 1677.
- (23) M. E. BAUR et M. NICOL. — *J. chem. Phys.*, 1966, **44**, 3337.
- (24) M. NICOL, J. SWAIN, Y. Y. SHUM, R. MERIN et R. H. H. CHEN. — *J. chem. Phys.*, 1968, **48**, 3587.
- (25) G. LAUNAY et B. WOJTKOWIAK. — *Bull. Soc. chim.*, 1969, p. 3036.
- (26) M. LAMOTTE et J. JOUSSOT-DUBIEN. — *J. Chim. phys.*, 1969, **66**, 161.
- (27) J. LASCOMBE, M. HAURIE et M. L. JOSIEN. — *J. Chim. phys.*, 1962, **59**, 1233.
- (28) J. LASCOMBE. — Thèse, Bordeaux, 1960.
- (29) M. L. JOSIEN. — *Pure applied Chem.*, 1962, **4**, 33.
- (30) J. BOUQUANT. — Thèse 3^e cycle, Reims, 1970.
- (31) L. PAULING. — *J. chem. Phys.*, 1936, **4**, 673.
- (32) J. A. POPLÉ. — *J. chem. Phys.*, 1956, **24**, 1111.
- (33) A. A. BOTHNER-BY et R. E. GLICK. — *J. chem. Phys.*, 1957, **26**, 1651.
- (34) R. J. ABRAHAM. — *Molec. Phys.*, 1961, **4**, 369.
- (35) J. C. SCHUG. — *J. phys. Chem.*, 1966, **70**, 1816.
- (36) J. K. BECCONSALE. — *Molec. Phys.*, 1968, **15**, 129.
- (37) T. WINKLER et W. VON PHILIPSBORN. — *Helv. chim. Acta*, 1968, **51**, 183.
- (38) T. WINKLER et W. VON PHILIPSBORN. — *Helv. chim. Acta*, 1969, **52**, 796.
- (39) I. A. MAC LURE, J. E. BENNETT, A. E. P. WATSON et G. C. BENSON. — *J. phys. Chem.*, 1965, **69**, 2759.
- (40) L. A. BLATZ. — *J. chem. Phys.*, 1967, **47**, 841.
- (41) A. H. NARTEN. — *J. chem. Phys.*, 1968, **48**, 1630.
- (42) J. A. POPLÉ. — *Proc. Roy. Soc.*, 1957 A, **239**, 541.
- (43) P. T. NARASHIMAN et M. T. ROGERS. — *J. chem. Phys.*, 1959, **31**, 1302.
- (44) D. L. HOOPER et R. KAISER. — *Canad. J. Chem.*, 1965, **43**, 2363.
- (45) J. W. AP SIMON, W. G. CRAIG, P. V. DEMARCO, D. W. MATHIESON, A. K. G. NASSER, L. SAUNDERS et W. B. WHALLEY. — *Chem. Commun.*, 1966, **20**, 754.
- (46) R. F. ZURCHER. — *Progress in N.M.R. spectroscopy*, vol. II, Pergamon Press, 1967, p. 226.
- (47) A. PACAULT, J. HOARAU et A. MARCHAND. — « Aspects récents du diamagnétisme », *Advances in chemical physics*, Vol III, Interscience Publishers, New York.
- (48) F. H. A. RUMMENS et H. J. BERNSTEIN. — *J. chem. Phys.*, 1965, **43**, 2971.
- (49) M. T. CHENON et N. LUMBROSO-BADER. — *J. Chim. phys.*, 1965, **63**, 1208.
- (50) L. ABELLO, B. SERVAIS, M. KERN et G. PANNETIER. — *Bull. Soc. chim.*, 1968, p. 4360.
- (51) J. HAPPE. — *J. phys. Chem.*, 1961, **65**, 72.
- (52) M. GOMEL. — Thèse, Paris, 1963.
- (53) M. T. CHENON et N. LUMBROSO-BADER. — *C.R. Acad. Sci.*, 1968, **266**, 293.
- (54) D. DECROOCQ. — *Bull. Soc. chim.*, 1964, p. 127.
- (55) R. FAVIER. — *Diplôme d'études supérieures*, Rabat 1967.

Imprimé avec le périodique *Journal de Chimie Physique*.

Dépôt légal 1^e trimestre 1970. — N° 2392.

IMPRIMERIE DURAND — 28-LUISANT.

